

**METHOD FOR DYING POLARIZING FILM**

**Patent number:** JP2073309  
**Publication date:** 1990-03-13  
**Inventor:** SAITO AKIRA  
**Applicant:** NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE  
**Classification:**  
**- international:** G02B5/30  
**- european:**  
**Application number:** JP19880226979 19880909  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2073309**

**PURPOSE:** To obtain the subject film with a high polarization degree, without deteriorating durability of the polarizing film by allowing a water soluble polyvalent metal salt to react with potassium iodide on a polyvinyl alcohol type film.

**CONSTITUTION:** The subject method is performed by dipping the polyvinyl alcohol type film with the aqueous solution of the water soluble polyvalent metal salt, and then the aqueous solution of potassium iodide. Copper is most useful for the polyvalent metal of the water soluble polyvalent metal salt used. The salt of the water soluble polyvalent metal salt is composed of an inorg. salt such as a sulfate, a nitrate or a chloride, etc., or an org. acid salt such as an acetate, an oxalate or a citrate, etc. Thus, the durability of the polarizing film at high temp. and humidity environments is improved, and the polarizing film which does not deteriorate the polarization degree is obtd. even if the film is allowed to stand for a long period.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-73309

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 02 B 5/30

識別記号 庁内整理番号  
7348-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)3月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 偏光フィルムの染色方法

⑯ 特 願 昭63-226979

⑰ 出 願 昭63(1988)9月9日

⑱ 発 明 者 斎 藤 瞭 京都府京都市伏見区向島丸町36-76

⑲ 出 願 人 日本合成化学工業株式 大阪府大阪市北区野崎町9番6号  
会社

明 細 書

1. 発明の名称

偏光フィルムの染色方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリビニルアルコール系フィルム上で水溶性多価金属塩とヨウ化カリを反応させ、該フィルムをヨウ素で染色することを特徴とする偏光フィルムの染色方法。
2. ポリビニルアルコール系フィルムが一軸延伸フィルムである請求項1記載の染色方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐久性に優れ且つ高偏光度を有する偏光フィルムの製造、特にその染色方法に関する。

〔従来技術〕

近年、卓上電子計算機、電子時計、ワープロ、自動車や機械類の計器類等に液晶表示装置が用いられ、これに伴い偏光板の需要も増大している。特に、計器類におい

ては苛酷な条件下で使用される場合が多いので、高耐久性及び高偏光度のフィルムが要請されるのである。

現在、知られている代表的な偏光フィルムの一つにポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものがあり、これはポリビニルアルコールの水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久化処理を行うことによって製造されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、かかる方法で用いられるヨウ素は昇華性の強い化合物であり、作業衛生面で好ましいものではなく、工業的規模の実施には細心の工程管理が必要とされるのである。

かかる弊害を避けるため、直接ヨウ素を使用しない染色法も知られており、例えば特公昭31-3582号公報に、ヨウ化カリを含有するポリビニルアルコール系フィルムを、重クロム酸カリや過マンガン酸カリ等の酸化剤を反応させて、生成するヨウ素で染色することが記載されている。

ところが本発明者の検討ではかかる方法で製造された

偏光フィルムは、耐久性が低下する、つまり高湿度雰囲気下に長期間放置された時の偏光度が低下して実用上のトラブルの原因となることが判明し、ヨウ素を直接使用しない染色法としては更に改善の余地があることが明らかとなった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者はかかる問題解決をすべく鋭意研究の結果、ポリビニルアルコール系フィルム上で水溶性多価金属塩とヨウ化カリを反応させて、該フィルムをヨウ素染色する場合、その目的を達成し得ることを見出し本発明を完成した。

本発明では水溶性多価金属塩とヨウ化カリとの反応によって生成するヨウ素でフィルムを染色することが特徴であり、その染色は主としてフィルム表面で進行するが、一部は勿論、フィルム内部でも染色が行われる。その製造工程には制限はなく以下に数例を例示する。(尚、浸漬には塗布及び噴霧を含む)

(1) ポリビニルアルコール系フィルムを水溶性多価金属塩の水溶液に浸漬し、ついでヨウ化カリの水溶液に浸漬する

(2) ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ化カリの

水溶液に浸漬し、ついで水溶性多価金属塩の水溶液に浸漬する

(3) ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液に、水溶性多価金属塩を混合した原液からフィルムを製造し、ついでヨウ化カリの水溶液に浸漬する

(4) ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液に、ヨウ化カリを混合した原液からフィルムを製造し、ついで水溶性多価金属塩の水溶液に浸漬する

本発明のフィルムは偏光フィルムであるので最終的には一軸延伸しなければならない。

延伸操作は上記製造工程の任意の段階で実施可能であり、(1)、(2)では原反ポリビニルアルコール系フィルムをあらかじめ一軸延伸しておいたり、各浸漬工程中で実施したり、各浸漬工程の前段で実施出来る。

(3)、(4)ではポリビニルアルコール系樹脂の原液からフィルムを製造した後、浸漬工程の前段でまたは浸漬中で実施可能である。

又、ホウ酸やホウ砂を用いてフィルムに耐久化処理を行うことが有利であり、かかる処理も任意の段階で実施し得る。例えば浸漬液中にホウ酸やホウ砂を添加しておく

方法、浸漬工程の前後に別途耐久化処理工程を設けたりすることが出来るが、前者が工程数が少なくすむので実用的である。

本発明の偏光フィルムは、ポリビニルアルコール系フィルムの一軸延伸フィルムであり、ポリビニルアルコールは通常、酢酸ビニルを重合したポリ酢酸ビニルをケン化して製造されるが、本発明では必ずしもこれに限定されるものではなく、少量の不飽和カルボン酸(塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む)、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等、酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有していても良い。

ポリビニルアルコールにおけるケン化度は85~100モル%好ましくは98~100モル%が実用的である。又、重合度としては任意のものが使用可能である。

本発明で使用する水溶性多価金属塩の多価金属としては銅、錫、鉄、ニッケル、コバルト等の任意の物が挙げられるが、銅が最も有用である。塩としては硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩等の無機塩、酢酸塩、蓚酸塩、クエン酸塩等の有機酸塩が用いられる。

該ポリビニルアルコールフィルムは一軸延伸されてい

るが、その倍率は3.5~10倍、好ましくは4.5~7倍である。かかる延伸倍率は最終的に上記の範囲になる様に設定されれば良く、延伸操作は一段階のみならず、製造工程の任意の段階で多段階に実施すれば良い。

延伸時の温度条件は50~130℃から選ぶのが普通である。

水溶性多価金属塩、ヨウ化カリの使用量はポリビニルアルコール系フィルムを浸漬処理する時は、多価金属塩の濃度が0.05~150g/l、ヨウ化カリの濃度が0.05~150g/lの浸漬浴が用いられる。

ポリビニルアルコール系樹脂の原液に水溶性多価金属塩やヨウ化カリを配合する時は、それぞれ0.05~10重量%、0.05~20重量%の割合で使用する。浸漬、染色時間は30~500秒程度が実用的である。水溶媒以外に水と相溶性のある有機溶媒を少量含有させても差し支えない。接触手段としては浸漬、塗布、噴霧等の任意の手段が適用出来る。耐久化処理は浸漬浴で行うのが有利であり、その時にはホウ酸やホウ砂の濃度は5~150g/l程度で用いられる。

処理時の温度は50~70℃程度、処理時間は5~20

分程度が好ましく、又必要に応じて処理中に、或は処理後に延伸操作を行っても良い。

耐水化処理はフィルムの染色が終了した最終段階で実施することも勿論可能である。

このようにして得られた偏光フィルムはその両面或は片面に光学的透明度と機械的強度に優れた保護膜を貼合して、偏光板として使用される。保護膜としては従来から知られているセルロースアセテート系フィルム、アクリル系フィルム、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン系共重合体等のフッ素系樹脂フィルム、ポリエステル系樹脂フィルム、ポリオレフィン系樹脂フィルムが挙げられる。

#### 〔作 用〕

本発明の偏光フィルムは高温、高湿状態での耐久性が改善され長時間放置してもその偏光度が低下しない。かかる特性を利用して液晶表示体の用途に用いられ、特に車両用途、各種工業計器類の表示等に有用である。

#### 〔実施例〕

次に実例をあげて本発明の偏光フィルムを更に詳しく説明する。

実施例1と同一のポリビニルアルコールフィルムを5重量%重クロム酸カリ水溶液(30℃)に2分間浸漬し、次いでホウ酸4重量%、ヨウ化カリ3重量%を含有する水溶液(50℃)中に5分間浸漬した。

以後は実施例1と同一の処理を行って偏光フィルムを得た。

結果を表に示す。

#### 実施例2

ケン化度99.3モル%、重合度1700のポリビニルアルコールの15重量%水溶液100部に、1重量%硫酸第2銅水溶液5部を添加した混合物から、流延法にて厚さ75μのポリビニルアルコールフィルムを製造した。風乾後、該フィルムをホウ酸4重量%、ヨウ化カリ2重量%を含有する水溶液(50℃)中に5分間浸漬し、同時に4倍に一軸延伸後、水洗、乾燥して偏光フィルムを得た。結果を表に示す。

#### 対照例2

実施例2における硫酸第2銅に代えて2重量%の過マンガン酸カリを用いた以外は同例と同じ実験をした。結果を表に示す。

#### 実施例1

ケン化度99.7モル%、重合度1700のポリビニルアルコールフィルム(厚さ75μ)を濃度1.2重量%の硫酸第2銅水溶液(30℃)中に2分間浸漬し、次いでホウ酸4重量%、ヨウ化カリ3重量%を含有する水溶液(50℃)中に5分間浸漬した。更に、4倍に一軸延伸後、水洗、乾燥して偏光フィルムを得た。

得られたフィルムについて初期性能(単体透過率、偏光度)及び耐久テスト(60℃、90%RHで10日間放置)後の性能(単体透過率、偏光度)を測定した。

偏光度は  $\sqrt{\frac{H_{11} - H_{22}}{H_{11} + H_{22}}} \times 100 (\%)$  で示した。

(但し  $H_{11}$  は2枚の偏光フィルムサンプルの重ね合わせ時において、偏光フィルムの配向方向が同一方向になる様に重ね合わせた状態で分光光度計を用いて測定した値、 $H_{22}$  は2枚のサンプルの重ね合わせ時において、偏光フィルムの配向方向が互いに直交する方向になる様に重ね合わせた状態で測定した値)

結果を表に示す。

#### 対照例1

#### 実施例3

ケン化度99.5モル%、重合度2600のポリビニルアルコールフィルム(厚さ75μ)を、濃度5重量%のクエン酸鉄水溶液(30℃)中に3分間浸漬し、次いでホウ酸4重量%、ヨウ化カリ3重量%を含有する水溶液(50℃)中に5分間浸漬した。更に、4倍に一軸延伸後、水洗、乾燥して偏光フィルムを得た。

結果を表に示す。

#### 実施例4

ケン化度99.7モル%、重合度1700のポリビニルアルコールフィルム(厚さ75μ)を、濃度3重量%のヨウ化カリ水溶液(30℃)中に6分間浸漬し、次いでホウ酸7重量%、硫酸第2銅5重量%を含有する水溶液(50℃)中に7分間浸漬した。更に、一軸方向に4倍延伸して、水洗、乾燥後偏光フィルムを得た。

結果を表に示す。

#### 実施例5～6

実施例4において硫酸第2銅に代えて、塩化コバルト(実施例5)、シュウ酸鉄(実施例6)を用いた以外は同例と同じ実験をした。

結果を表に示す。

実施例 7 ~ 8

実施例 2 において硫酸第 2 銅に代えて、硫酸錫（実施例 7）、硝酸銅（実施例 8）を用いた以外は同例と同じ実験をした。

結果を表に示す。

実施例 9

ケン化度 99.7 モル%、重合度 1700 のポリビニルアルコールの 20 重量%水溶液 100 部に、5 重量%のヨウ化カリ水溶液 10 部を添加した混合物から、流延法で厚さ 75  $\mu$  のポリビニルアルコールフィルムを製造した。風乾後、該フィルムをホウ酸 4 重量%、硫酸第 2 銅 5 重量%を含有する水溶液（50℃）中に 5 分間浸漬し、続いて一軸方向に 4 倍延伸し、水洗、乾燥後、偏光フィルムを得た。

結果を表に示す。

実施例 10 ~ 11

実施例 9 において硫酸第 2 銅をクエン酸鉄（実施例 10）に及びシュウ酸鉄（実施例 11）に代えた以外は同例と同じ実験をした。

結果を表に示す。

【結 果】

本発明においては多価金属の水溶性塩とヨウ化カリの反応によって生成するヨウ素を用いてポリビニルアルコール系フィルムを染色して偏光膜を製造することが可能である。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

		偏 光 物 性			
		製 造 直 後		テ ス ト 後	
		単体透過率(%)	偏光度(%)	単体透過率(%)	偏光度(%)
実 施 例	1	43.2	99.0	45.7	97.6
	2	43.1	98.9	44.8	97.4
	3	43.4	98.9	43.0	98.8
	4	43.9	98.8	45.3	97.4
	5	43.0	99.3	46.0	93.7
	6	44.0	98.9	46.0	95.2
	7	42.9	99.4	44.6	96.6
	8	42.5	96.6	44.3	98.4
	9	43.7	99.0	45.9	95.4
	10	42.6	99.5	44.9	97.4
	11	43.9	98.8	46.3	94.6
対 照 例	1	43.4	97.2	49.1	82.9
	2	42.2	98.2	48.6	83.5